

	Berechnet für $C_8H_{14}O_4$	Gefunden	
		I.	II.
C	55.2	55.0	55.0 pCt.
H	8.0	8.0	8.0 »

Die Substanz ist, auch in einer indifferenten Atmosphäre, nicht ohne theilweise Zersetzung flüchtig. Eine nach Victor Meyer ausgeführte Bestimmung der Dampfdichte konnte daher kein entscheidendes Resultat liefern. Auf meine Bitte hatte Hr. Dr. Auwers die grosse Güte, nach dem von ihm vereinfachten Raoult'schen Verfahren eine Bestimmung der Moleculargrösse vorzunehmen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank ausspreche. Er fand als »Depressionscoefficienten« der Substanz im Mittel 0.209, woraus sich ableitet:

	Berechnet	Gefunden
Moleculargewicht	174	187

Die Substanz ist demnach nicht, wie früher vermuthet, das »Benzoin« des Diacetyls, sondern dessen Pinakon. Sie ist in allen Lösungsmitteln löslich. Charakteristisch ist die Leichtigkeit, mit der sie oxydirt wird. Fehling'sche Lösung wird schon in der Kälte reducirt.

Verdünnte Lösungen von Eisenchlorid und Sublimat verwandeln sie beim Erwärmen fast vollständig in Diacetyl, ja schon beim Kochen seiner wässrigen Lösung an der Luft bilden sich allmählich gelbe Dämpfe. Beim Erwärmen mit Anilin findet gleichfalls Oxydation statt, indem sich das oben beschriebene Diacetyldianil bildet.

Ich darf nicht schliessen, ohne die Verdienste des Hrn. Dr. M. Philip um das Gelingen der vorstehend beschriebenen Versuche hervorzuheben und demselben auch an dieser Stelle für seine cifrige und sachkundige Unterstützung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

251. Heinrich Kiliani: Ueber Metazuckersäure.

(Eingegangen am 7. April.)

In einer kürzlich publicirten Abhandlung Maquenne's¹⁾ findet sich die Angabe, dass man beim Erhitzen von gewöhnlicher Zuckersäure mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat auf 100° ein Diphenylhydrazid erhält, welches den gleichen Schmelzpunkt und ganz ähnliche Eigenschaften besitzt wie das von mir beschriebene²⁾ ent-

¹⁾ Bull. soc. chim. 48, 721.

²⁾ Diese Berichte XX, 2710.

sprechende Derivat der Metazuckersäure, so dass eine Identität beider Körper möglich erscheint. Diese Beobachtung veranlasst mich, schon jetzt über einige Versuche zu berichten, welche ich im Anschlusse an eine ausgedehntere Untersuchung der Metazuckersäure angestellt habe, um deren Beziehungen zur gewöhnlichen Zuckersäure aufzuklären. Nachdem ich nämlich gefunden hatte, dass bei der Reduction des Doppellactons der sog. Metazuckersäure Mannit entsteht, lag die Vermuthung sehr nahe, jene Substanz möchte einfach das bisher unbekannt gewesene Doppellacton der gewöhnlichen Zuckersäure sein, in welchem Falle natürlich das Diamid, die Salze und die Hydrazide beider Verbindungen identisch sein müssten. Das Experiment hat jedoch diese Vermuthung durchaus nicht bestätigt.

Bezüglich des Diamids habe ich schon in meiner ersten Publication hervorgehoben, dass die Beschreibung des Saccharamids von Heintz mit den Eigenschaften meines Präparates nicht harmonirt. Aber auch die Salze beider Säuren sind nicht identisch. Vermischt man nämlich die stark concentrirte Lösung des nach früheren Angaben bereiteten neutralen Kalisalzes der Metazuckersäure mit Essigsäure, bis der Geruch der letzteren deutlich zu erkennen ist, so erhält man selbst innerhalb 24 Stunden keine Spur einer krystallinischen Ausscheidung, während bekanntlich aus dem neutralen Kalisalz der gewöhnlichen Zuckersäure unter gleichen Bedingungen fast momentan ein Krystallbrei des charakteristischen sauren Salzes entsteht. Zersetzt man dagegen das zuerst erwähnte Kalisalz durch die äquivalente Menge Salzsäure, verdunstet im Vacuum und trennt die organische Substanz vom Chlorkalium mittelst Alkohol, so gewinnt man ohne Schwierigkeit das Doppellacton mit allen charakteristischen Eigenschaften wieder.

Es wurde ferner vergeblich versucht, durch Oxydation der Dextrose oder der Gluconsäure unter genauer Einhaltung der Verhältnisse, wie sie bei der Oxydation der Arabinosecarbonsäure zur Anwendung gekommen waren, zum Doppellacton der Metazuckersäure zu gelangen. Endlich war ich noch bestrebt, das letztere durch Erhitzen mit Wasser in gewöhnliche Zuckersäure überzuführen. Hierbei erfolgt aber völlige Zerstörung: Es entsteht viel Kohlensäure, sehr viel dunkel gefärbte, vorläufig undefinirbare Substanz und eine sehr geringe Menge einer in Aether löslichen, krystallinischen Säure.

Demnach sind beide Säuren ganz bestimmt von einander verschieden, was natürlich nicht ausschliesst, dass einzelne, namentlich unter dem Einflusse höherer Temperatur erhaltene Derivate identisch sein mögen. Ganz besonders dürfte es jetzt von Interesse sein, das Diacetylderivat des Doppellactons darzustellen und dasselbe mit dem von Maquenne bezw. Baltzer ¹⁾ gewonnenen Lacton der Diacetylzucker

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 149, 241.

säure zu vergleichen. Mit den bezüglichen Versuchen bin ich eben beschäftigt.

Am Schlusse seiner Abhandlung spricht Maquenne noch die Vermuthung aus, der Unterschied zwischen Mannit und Dulcit, sowie ihren Abkömmlingen könnte vielleicht darauf beruhen, dass der letztere die Constitution



besässe, also zwei Hydroxyle an einem Kohlenstoffatom enthielte. Die von Maquenne selbst als Beispiele angeführten Verbindungen, Mesoxalsäure und Dioxyweinsäure, und alle anderen Substanzen, welchen wir eine analoge Constitution zuzuschreiben pflegen, unterscheiden sich aber in ihrem ganzen Verhalten, insbesondere gegen Fehling's Lösung, Phenylhydrazin, Hydroxylamin u. s. w., so wesentlich von Dulcit und Schleimsäure, dass nach meiner Ansicht wenigstens obige Vermuthung der thatsächlichen Grundlage entbehrt.

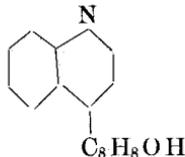
München, den 5. April 1888.

252. Bernhard Heymann und Wilhelm Koenigs: Ueber einige Lepidinverbindungen.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 10. April.)

Aus dem Cinchonin, $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$, haben Comstock und Koenigs¹⁾ ein Chinolinderivat, $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{NOH}$, erhalten das sogenannte Homapocinchen, welches den einwerthigen Rest $\text{C}_8\text{H}_8\text{OH}$ eines Homologen des Phenols mit dem Chinolinrest in der Py-3-Stellung verbunden enthält, also die Formel



besitzt.

Versuche der Umwandlung von Homapocinchen und einem der synthetisch dargestellten Py-3-Phenolchinoline²⁾, $\text{C}_9\text{H}_6\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$,

¹⁾ Diese Berichte XX, 2682.

²⁾ Koenigs und Nef, diese Berichte XX, 623.